

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-154201

(43)Date of publication of application : 06.06.2000

(51)Int.Cl.

C08B 3/06

(21)Application number : 10-329164

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 19.11.1998

(72)Inventor : SHUDO YUICHIRO
TANIGUCHI HIROKI
ASAI TANEMI
OZAKI TORU

(54) CELLULOSE ACETATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a formed item having excellent mechanical properties by forming a cellulose acetate having a specific value of an average acetylation degree, viscosity average polymerization degree of not less than a specific value and loss tangent of not less than a specific value.

SOLUTION: This cellulose acetate has an average acetylation degree of 55-59%, viscosity average polymerization degree of not less than 220 and loss tangent $\tan \delta$ of dynamic viscoelasticity of not less than 220 measured at 1 Hz and at 25° C. The cellulose acetate includes cellulose acetate butylate including a cellulose acetate as a major component and a mixture of a cellulose acetate and an inorganic acid. The cellulose acetate is manufactured by adding 9-18 pts.wt. of sulfuric acid, 200-400 pts.wt. of acetic acid anhydride and 300-600 pts.wt. of acetic acid to 100 pts.wt. of a pre-treated and activated cellulose acetate, reacting them under stirring at 50-85° C, neutralizing the mixture by adding a liquid mixture of acetic acid, water and magnesium acetate when the reaction is finished, introducing steam in a closed system and ageing thereof at 50-75° C for 90-240 minutes for saponification.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-154201

(P2000-154201A)

(43) 公開日 平成12年6月6日(2000.6.6)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 8 B 3/06

識別記号

F I

C 0 8 B 3/06

テーマコード(参考)

4 C 0 9 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-329164

(22) 出願日

平成10年11月19日(1998.11.19)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 首藤 勇一郎

兵庫県姫路市網干区新在家1365-2

(72) 発明者 谷口 寛樹

兵庫県姫路市網干区津市場406-3

(72) 発明者 浅井 種美

兵庫県加古川市尾上町口里479-1-401

(72) 発明者 尾崎 亨

兵庫県姫路市余部区上余部610-1

(74) 代理人 100063897

弁理士 古谷 馨 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロースアセテート

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度の高い成型品が得られるセルロースアセテートを提供する。

【解決手段】 平均酢化度が55~59%で、粘度平均重合度が220以上であり、25℃で周波数1Hzのときの動的粘弾性の損失正接 $\tan \delta$ が0.022以上であるセルロースアセテート。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均酢化度が55～59%で、粘度平均重合度が220以上であり、25℃で周波数1Hzのときの動的粘弾性の損失正接 $\tan \delta$ が0.022以上であるセルロースアセテート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラスチック素材、フィルム素材、繊維素材、医療用材料として有用なセルロースアセテートに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】酢酸セルロース、特にセルローストリアセテートは、易加工性、強靱性、高い光学的特性、難燃性、寸法安定性を有しているため、写真フィルムのベース素材を始め、各種のフィルムとして使用されるほか、繊維、医療材料として使用されている。

【0003】一般に、セルローストリアセテートの成型品は堅く、脆いという特徴があり、それは酢化度が高くなればなるほど顕著になる。これは、セルローストリアセテート分子鎖間では水素結合のような引力的相互作用が弱く、粘性的性質が弱いためである。そこで、セルローストリアセテートを用いる場合、可塑剤を添加して成型品に柔軟性を付与することが一般的である。例えば、写真フィルムには、トリフェニルフォスフェート等のリン酸系、ジエチルフタレート等のフタル酸系の可塑剤が使用される。しかし、可塑剤を添加することは、成型時のブリードアウトによる完成品の収率悪化を伴うだけでなく、経済的にも不利である。そこで、本来有している優れた性質を損なわずに、成型品の機械的強度に優れた

セルローストリアセテートが望まれている。

【0004】一方、セルローストリアセテートの置換度を低下させて、セルロースジアセテートとよばれる酢化度55%近傍にまですると、未置換水酸基を介した水素結合形成により、分子鎖間の引力的相互作用は高まり、粘性的性質が向上し、成型品に延性が付与される。しかし、逆に弾性率は低下し、機械的強度が損なわれ、酢化度の低下にともない重合度も低下するため、成型品の機械的強度はさらに低下する。

【0005】本発明の目的は、平均重合度を維持したまま適度な平均置換度を有する、機械的強度に優れた成型品が得られるセルロースアセテートを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、成型品の機械的強度を向上させるためには、重合度を維持したまま酢化度を適度に調節し、粘性的性質を強化して、粘り強さを向上できればよいことを見出し、本発明を完成させるに至った。即ち本発明は、平均酢化度が55～59%で、粘度平均重合度が220以上であり、25℃で周波

2

数1Hzのときの動的粘弾性の損失正接 $\tan \delta$ が0.022以上であるセルロースアセテートを提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のセルロースアセテートはセルロースの酢酸エステルが好ましいが、酢酸エステルを主成分とする限り、他の有機酸との混合エステルであってもよい。この混合エステルとしては、炭素数3又は4の脂肪族又は芳香族有機酸とのエステル、例えば、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレートのほか、無機酸との混酸エステル、例えば、セルロースアセテートナイトレートを挙げることができる。

【0008】本発明のセルロースアセテートの平均酢化度は55～59%であり、好ましくは55～58%であり、特に好ましくは56～58%である。平均酢化度が55%以上であると、セルロースアセテートの吸湿性を低くできるので成型品の弾性率や引張り破断強度等の機械的強度を高めることができる。平均酢化度が59%以下であると硫酸触媒を用いた無水酢酸による反応で得ることができる。

【0009】本発明のセルロースアセテートの粘度平均重合度は、220以上であり、好ましくは220～600であり、特に好ましくは220～500である。平均重合度が220以上のものは、フィルム、繊維といった成型品の機械的強度を高めることができる。

【0010】本発明のセルロースアセテートは、25℃で周波数1Hzのときの動的粘弾性の損失正接 $\tan \delta$ が0.022以上であり、好ましくは0.022～0.05である。この損失正接 $\tan \delta$ は、セルロースアセテートの粘弾性的性質のバランスを示す指標であり、0.022以上であると成型品の弾性的性質が抑制されるため、成型品は軟らかくなり、機械的強度が向上する。セルロースアセテートの動的粘弾性の測定方法は、下記の方法により行う。

【0011】（動的粘弾性の測定方法）セルロースアセテート15重量%を、ジクロロメタン77.35重量%とメタノール7.65重量%の混合溶媒に溶解し、綿濃度15重量%の溶液を調製し、それを不織布を用いて加圧ろ過する。得られたドープを、平滑なガラス板上にバーコーターを用いて流延する。この時、生成するフィルム状試料の厚さが100 μm 程度になるようにクリアランスを調節する。1日風乾した後、生成したフィルムを105℃で3時間乾燥する。このようにして得られたフィルム状試料を、さらに180℃で1.5時間、加熱乾燥する。このフィルム状試料を幅2mm、長さ35mmの短冊状に切断し、窒素気流下、両端を固定し、強制振動を加えることにより生ずる歪みと応力の関係から、試料の動的粘弾性を評価する。測定温度は25℃とし、測定周波数は1Hzとする。なお、測定は固体自動動的粘弾性測定装置(RSA-II:レオメトリックス社製)を用いて

(3)

3

行う。

【0012】次に、本発明のセルロースアセテートの製造方法の一例について説明する。セルロースアセテートは、一般に前処理活性化、酢化及びケン化熟成の各工程を経て製造される。そして、セルロースアセテートの粘弾性的性質は、製造工程における触媒量、反応温度、反応時間、熟成温度（ケン化温度）、熟成時間（ケン化時間）等に関与しているため、酢化度、平均重合度、 $\tan \delta$ は、前記ファクターを組み合わせることにより、所定の範囲内に制御することができる。例えば、 $\tan \delta$ をコントロールするためには、適量の硫酸を用いて酢化するとともに重合度を調整する工程と、ケン化温度及びケン化時間とを組み合わせる酢化度をコントロールする方法が有用である。

【0013】まず、セルロースに酢酸を添加して前処理活性化する。ただし、この前処理活性化を行わず、酢化反応から開始してもよい。この前処理活性化における酢酸の使用量は、セルロース100重量部に対して、20～100重量部である。前処理活性化は、好ましくは密閉及び攪拌条件下、30～50℃で、0.5～2時間行う。

【0014】次に、このようにして前処理活性化したセルロースを酢化する。この酢化反応は、セルロース100重量部に対して、硫酸9～18重量部と、無水酢酸200～400重量部、酢酸300～600重量部を添加して行う。酢化反応は、攪拌条件下、20～60分かけて、ほぼ一定速度で昇温しながら、最終的に50～85℃で3～20分間保持して行う。この酢化反応により、硫酸は硫酸エステルとしてセルロースに結合しているため、反応終了後、熱安定性向上のためこの硫酸エステルをケン化熟成する。

【0015】次に、ケン化熟成する。ケン化熟成は、酢酸マグネシウムの酢酸-水混合溶液等を添加して硫酸を中和した後、例えば、密閉状態の反応系内に水蒸気を導入して、50～75℃で90分～240分間保持して行う。

【0016】このような各工程、特に酢化及びケン化熟成工程の処理を経ることにより、目的とするセルロースアセテートを得ることができる。

【0017】上記したように、酢化工程における硫酸触媒量を所定範囲に設定することにより、グルコース単位の水酸基が硫酸エステル基となり、ケン化熟成工程により、硫酸エステル基が水酸基になることにより、セルロースアセテート分子中のグルコース単位における未置換水酸基の分布がランダムになる。従って、生成したセルロースアセテートの分子構造に起因する不均一性が解消され、適度に水酸基が残存するため分子鎖間の水素結合により引力的相互作用が強化されるため、機械的強度が向上されるものと考えられる。

【0018】本発明のセルロースアセテートは、必要に

4

応じて有機溶媒に溶解させた後、各種成型品に成型することができる。

【0019】成型時に用いる有機溶媒としては、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類；炭素原子数3～12のエーテル類、例えば、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソール及びフェネトール；炭素原子数が3～12のケトン類、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン及びメチルシクロヘキサノン；炭素原子数が3～12のエステル類、例えば、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテート及びペンチルアセテートを挙げることができる。

【0020】エーテル類、ケトン類及びエステル類は、環状構造を有していてもよく、エーテル類、ケトン類及びエステル類の官能基（ $-O-$ 、 $-CO-$ 及び $-COO-$ ）のいずれかを二つ以上有する有機溶媒、例えば2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノール及び2-ブトキシエタノールを用いることができる。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。さらに、有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。

【0021】また、エーテル類、ケトン類及びエステル類と他の有機溶媒を併用してもよい。併用できる有機溶媒としては、ニトロメタン、炭素原子数が1～6のアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、 t -ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、シクロヘキサノール）等を挙げることができる。

【0022】エーテル類、ケトン類及びエステル類と他の有機溶媒を併用する場合、混合溶媒中のエーテル類、ケトン類及びエステル類の割合は、10～99.5重量%が好ましく、20～99重量%が特に好ましく、40～98.5重量%がさらに好ましく、60～98重量%が最も好ましい。

【0023】また、セルロースアセテートを成型する際には、用途に応じて、可塑剤、劣化防止剤、紫外線防止剤、着色剤等の各種添加剤を配合することができる。これらのうち可塑剤としては、リン酸エステル、例えば、トリフェニルフォスフェート及びトリクレジルフォスフェート；フタル酸エステル、例えば、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート及びジエチルヘキシルフタレート；クエン酸エステル、例えば、クエン酸アセチルトリエチル及びクエン酸アセチルトリブチル；その他のカルボン酸エステル、例えば、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット

(4)

5

酸エステル等から選ばれる1種又は2種以上の組み合わせを挙げることができる。これらの中でもフィルムの耐湿熱性を向上させるため、フタル酸エステル系可塑剤が好ましく、ジエチルフタレートが特に好ましい。

【0024】次に、本発明のセルロースアセテートを用いたフィルムや繊維等の成型品の製造方法の例について説明する。セルロースアセテートフィルムは、セルロースアセテート溶液を用いてソルベントキャスト法により製造する。一般的なソルベントキャスト法では、調製したセルロースアセテート溶液（ドープ）を鏡面状態に仕上げた支持体（例えば、ドラム、バンド）上に流延し、乾燥してからフィルムを剥ぎ取る。乾燥は、通常、常圧又は減圧下で、20～250℃、好ましくは30～200℃で行う。フィルムの厚さは、0.1～250μmの厚さの範囲で用途に応じて適宜決定する。例えば、ICマスクの保護に用いられる光学用薄膜では厚さが0.1～3μm、包装材用フィルムでは厚さが10～50μm、写真用や光学用のフィルムでは厚さが50～250μmである。

【0025】セルロースアセテート繊維は、セルロースアセテート溶液（ドープ）から紡糸し、溶媒を除去して製造することができ、乾式又は湿式紡糸を適用することができる。乾式紡糸における溶媒の除去は、上記のフィルム製造と同じ乾燥条件で実施できる。セルロースエステル繊維の繊度は、1～16デニールが好ましく、1～10デニールが特に好ましく、2～8デニールがさらに好ましい。セルロースエステル繊維の断面形状は、円形、楕円形、異形（例えば、Y字状、X字状、I字状、R字状）にすることができ、中空状にすることもできる。

【0026】また、本発明のセルロースアセテートは、プラスチック材料、塗料のラッカー、電気絶縁剤等の用途にも利用できる。

【0027】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明はこの範囲に限定されるものではない。なお、各実施例において、セルロースアセテートの化学的性質及び物理的性質は、以下のように測定及び算出した。

【0028】（1）粘度平均重合度の測定方法及び算出方法

粘度平均重合度は、宇田らの極限粘度法（宇田和夫、斉藤秀夫、繊維学会誌、第18巻第1号、105～120頁、1962年）により測定できる。まず、絶乾したセルロースアセテート0.2gを精秤し、ジクロロメタン：エタノール＝9：1（重量比）の混合溶媒100mlに溶解し、試料溶液を得た。次に、オストウルト粘度計にて、25℃で試料溶液の落下秒数を測定し、粘度平均重合度（DP）を下記の式によって算出した。一方、混合溶媒単独についても、上記と同様にして落下秒数を測定し、下記の式によって粘度平均重合度（DP）を算出

6

した。

$$\eta_{rel} = t/t_0$$

$$[\eta] = (\ln \eta_{rel}) / c$$

$$DP = [\eta] / (6 \times 10^{-4})$$

〔式中、tは試料溶液の落下秒数、t₀は混合溶媒の落下秒数、cは試料溶液中のセルロースアセテート濃度（g／リットル）を示す。なお、 η_{rel} は相対粘度、 $[\eta]$ は極限粘度を示す〕。

【0029】（2）酢化度の測定方法及び算出方法

10 酢化度は、ASTM D-817-91（セルロースアセテートなどの試験方法）の酢化度の測定方法に準拠して測定できる。まず、乾燥したセルロースアセテート1.9gを精秤し、アセトンとジメチルスルホキシドとの混合溶媒（容量比4：1）150mlに溶解した後、1N-水酸化ナトリウム水溶液30mlを添加し、25℃で2時間ケン化した。次に、フェノールフタレイン溶液を指示薬として添加し、1N-硫酸で過剰の水酸化ナトリウムで滴定した後、下記式にしたがって酢化度を算出した。なお、同様の方法により、ブランクテストを行

$$20 \text{ 酢化度 (\%)} = [6.005 \times (B - A) \times F] / W$$

（式中、Aは試料の滴定に要した1N-硫酸のml数、Bはブランクテストの滴定に要した1N-硫酸のml数、Fは1N-硫酸の濃度ファクター、Wは試料重量を示す）。

【0030】（3）フィルム成型方法

上記の（1）と同様にして、セルロースアセテートをジクロロメタンとメタノール混合溶媒に溶解し、ろ過した。その後、ガラス板上で、クリアランス及び流延速度

30 が一定になるようにして流延し、乾燥して得た。

【0031】（4）フィルムの機械的強度

フィルムの機械的強度は、①引張伸度、②引張強度の2種の試験を行った。それぞれの評価方法を以下に示す。

①引張伸度の測定

10cmに切り出したフィルムを、ISO1184-1983の規格にしたがい、初期試料長5cm、引張速度20mm／分で引張り、切断時のフィルム伸度から求めた。

②引張強度の測定

40 10cmに切り出したフィルムを、ISO1184-1983の規格にしたがい、初期試料長5cm、引張速度20mm／分で引張り、切断時の荷重から求めた。

【0032】実施例1

セルロース100重量部と、硫酸12重量部、無水酢酸260重量部、酢酸420重量部を用い、酢化を行った後、酢酸マグネシウムで中和した。その後、70℃で120分間、ケン化熟成し、酢化度57.0%、粘度平均重合度273のセルロースアセテートを得た。各測定結果を表1に示す。

【0033】実施例2

50 セルロース100重量部と、硫酸12重量部、無水酢酸

(5)

7

260重量部、酢酸420重量部を用い、酢化を行った後、酢酸マグネシウムで中和した。その後、70℃で180分間、ケン化熟成し、酢化度55.6%、粘度平均重合度235のセルロースアセテートを得た。各測定結果を表1に示す。

【0034】比較例1

セルロース100重量部と、硫酸7重量部、無水酢酸260重量部、酢酸400重量部を用い、酢化を行った後、酢酸マグネシウムで中和した。その後、65℃で30分間、ケン化熟成し、酢化度61.5%、粘度平均重合度277のセルロースアセテートを得た。各測定結果を表1に示す。

【0035】比較例2

セルロース100重量部と、硫酸8重量部、無水酢酸2

8

60重量部、酢酸420重量部を用い、酢化を行った後、酢酸マグネシウムで中和した。その後、65℃で40分間、ケン化熟成し、酢化度60.7%、粘度平均重合度304のセルロースアセテートを得た。各測定結果を表1に示す。

【0036】比較例3

セルロース100重量部と、硫酸14重量部、無水酢酸260重量部、酢酸400重量部を用い、酢化を行った後、酢酸マグネシウムで中和した。その後、85℃で120分間、ケン化熟成し、酢化度55.3%、粘度平均重合度196のセルロースアセテートを得た。各測定結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

	酢化度 (%)	重合度	損失正接 $\tan \delta$	初期弾性率 (kgf/mm ²)	引張伸度 (%)	引張強度 (kgf/mm ²)
実施例1	57.0	273	0.0270	275	27	17.2
実施例2	55.6	235	0.0271	272	26	16.8
比較例1	61.5	277	0.0206	308	25	14.5
比較例2	60.7	304	0.0209	304	24	15.8
比較例3	55.3	196	0.0253	270	22	14.3

【0038】表1から明らかなように、実施例のセルロースアセテート成型品の機械的強度は優れていた。

【0039】

【発明の効果】本発明のセルロースアセテートは、重合度を維持したまま酢化度が適度に調節されているため、

粘性的性質が強化されており、その結果、機械的強度が向上されている。このため、従来添加されていた可塑剤を添加しないか又は添加量を減少させることもできるので、収率の向上やコスト低下の点でも大きな利益が得られる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C090 AA02 BA26 BB97 BD07 BD35
BD36 DA10 DA22 DA28 DA31